

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3835370 A1**

⑤① Int. Cl. 5:
B27 K 3/34
B 27 K 3/50
B 27 K 3/52

②① Aktenzeichen: P 38 35 370.9
②② Anmeldetag: 18. 10. 88
④③ Offenlegungstag: 19. 4. 90

DE 3835370 A1

⑦① Anmelder:
Dr. Wolman GmbH, 7573 Sinzheim, DE

⑦② Erfinder:
Marx, Hans-Norbert, Dipl.-Ing., 7580 Bühl, DE;
Göttsche, Reimer, Dr., 7570 Baden-Baden, DE;
Stanek, Richard, Dr., 7552 Durmersheim, DE;
Reuther, Wolfgang, Dr., 6900 Heidelberg, DE

⑤④ **Holzschutzmittel**

Holzschutzmittel, enthaltend ein Polyamin, eine komplex-
bildende Carbonsäure und ein Kupfer- und/oder Zink-di-(N-
aryldiazoniumdioxid) und Verfahren zum Schutz von Holz mit
dieser Mischung.

DE 3835370 A1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Mittel zur Behandlung von Holz auf der Grundlage wäßriger Zubereitung von Kupfer- und/oder Zink-di-(N-aryldiazoniumdioxid), Polyamin und komplexbildenden Carbonsäuren und ggf. weiterer Bestandteile, insbesondere fungiziden Salzen, deren Wirkung z. B. auf dem Anion beruht, wie borsäuren Salzen und/oder anderen Kupfersalzen, um das Holz gegen den Befall und die Zerstörung durch Pilze zu schützen.

Es ist bekannt, die Imprägnierung von Holz mit wasserlöslichen Mitteln auf Basis von Kupfer-di-(N-cyclohexyldiazonium-dioxid) (Cu—HDO), Polyamin und komplexbildenden Carbonsäuren durchzuführen (EP-234 461). Diese Mittel besitzen jedoch den Nachteil, daß die Fixierung des Kupfers nach der Imprägnierung im Holz nicht zufriedenstellend ist; Kupferauswaschungen von mehr als 15% sind die Folge. Außerdem liegen die Grenzwerte der fungiziden Wirkung gegen Moderfäule verhältnismäßig hoch. Bei Bewitterung imprägnierten Holzes wird z. T. das Cu—HDO verstärkt auf der Oberfläche ausgewaschen bzw. abgebaut; die Folge ist ein Wachstum von Bläuepilzen auf der Holzoberfläche.

Es ist ferner bekannt, das Kupfer-di-(N-phenyldiazoniumdioxid) zur Bekämpfung von Pilzen zu verwenden (DE-10 24 743).

Es wurde jetzt gefunden, daß die obengenannten Nachteile nicht auftreten, wenn Holzschutzmittel verwendet werden, die Kupfer- und/oder Zink-di-(N-aryldiazoniumdioxid), ein Polyamin und eine komplexbildende Carbonsäure enthalten.

Es können z. B. Kupfer- und Zink-di-(N-phenyldiazoniumdioxid) und -di-(N-toluyldiazoniumdioxid) verwendet werden. Es können auch wasserlösliche Alkali- und/oder Ammoniumsalze des N-Aryldiazoniumdioxids in Verbindung mit organischen und/oder anorganischen Kupfer- und/oder Zink-Verbindungen, wie z. B. Kupfer- und/oder Zink-acetat, Kupfer- und/oder Zink-oxid, Kupfer- und/oder Zink-hydroxid, Kupferhydroxycarbonat verwendet werden. Das Kupfer-di-(N-phenyldiazoniumdioxid) wird bevorzugt.

Ein Polyamin ist beispielsweise ein Di- oder Triamin z. B. Diethylentriamin (2,2'-Diaminodiethylamin), Dipropylentriamin ((3,3'-Diaminodipropylamin), Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 3-(2-Aminoethyl)-aminopropylamin, N,N'-Bis-(3-Aminopropyl)ethylendiamin. Das Polyamin enthält mindestens eine NH_2 -Gruppe. Das Diethylentriamin wird bevorzugt.

Eine komplexbildende Carbonsäure ist beispielsweise eine Carbonsäure, die mit Kupfer- und Zink-Verbindungen Komplexe bildet, z. B. eine stickstoffhaltige komplexbildende Polycarbonsäure, z. B. Nitrilotriessigsäure oder beispielsweise eine Hydroxycarbonsäure wie Milchsäure, Weinsäure. Nitrilotriessigsäure wird bevorzugt.

Die Holzschutzmittel können gegebenenfalls auch ein Alkanolamin, z. B. Ethanolamin, Aminoethylethanolamin, eine Verbindung mit einem fungiziden Anion, beispielsweise eine Borverbindung, z. B. ein borsäures Salz, wie Borax, Borsäure; Fluoride, wie z. B. Kaliumfluorid und/oder Salze der Fluoroborsäure und/oder Fluorophosphorsäure und/oder Difluorophosphorsäure, und/oder eine zusätzliche Kupfer- und Zink-Verbindung, z. B. Kupfer- und/oder Zink-salz einer langkettigen aliphatischen C_6 — C_{20} -Carbonsäure, wie z. B. Ethylhexansäure, Octansäure, Isooctansäure oder eine Mischung dieser Stoffe enthalten.

Zur Verbesserung der Korrosion können auch C_6 — C_{20} -Carbonsäuren zugesetzt werden.

Die wasserverdünnbaren Mittel enthalten — in konzentrierter Form — das Kupfer und/oder Zink, berechnet als Element, im allgemeinen z. B. in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsprozenten. Geeignete Konzentrate enthalten beispielsweise (jeweils Gewichtsprozent):

2,5 bis 50% Kupfer- und/oder Zink-di-(N-aryldiazoniumdioxid), insbesondere Kupfer- und/oder Zink-di-(N-phenyldiazoniumdioxid)

2,5 bis 40% Polyamin

2,5 bis 40% komplexbildende Carbonsäure

0 bis 25% Verbindung mit einem fungizid wirkendem Anion

0 bis 36% Kupfer- und/oder Zink-salz einer aliphatischen (C_6 — C_{20})-Carbonsäure

0 bis 25% Alkanolamin

0 bis 15% C_6 — C_{20} -Carbonsäure,

wobei die Summe jeweils 100 (Gew.-%) ergibt sowie ggf. untergeordnete Mengen an anderen Bestandteilen, wie Aminen, Ammoniak, Korrosionsinhibitoren und erforderlichenfalls Wasser, dessen Anteil jedoch i. a. gering gehalten werden kann und im wesentlichen der Handhabung dient.

Die Erfindung erstreckt sich jedoch gleichermaßen auf die durch Verdünnung mit Wasser herstellbaren Imprägnierlösungen entsprechend geringerer Einzelkonzentration. Die übliche Anwendungskonzentration für die großtechnische Imprägnierung beträgt z. B. 0,5 bis 2,5% (Gew.-%) Kupfer in der wäßrigen Imprägnierlösung; der pH-Wert der wäßrigen Lösung wird z. B. auf pH 7,5 oder mehr eingestellt.

Durch die Verwendung des Kupfer- und/oder Zink-di-(N-aryldiazoniumdioxids) wird eine gute Fixierung des Kupfers oder Zinks im Holz erreicht. Bei dem Eindringen der alkalischen Imprägnierlösung in das Holz erfolgt allmählich eine Absenkung des pH-Wertes der Lösung beispielsweise von pH 8 über pH 7 auf pH 5 bis 6. Wie bei den bekannten Mitteln auf Basis Cu—HDO beginnt im vorliegenden Fall z. B. die Ausfällung des Kupfers im Holz in Form von Zink-di-(N-aryldiazoniumdioxid) ab einem pH-Wert um etwa pH 7; bis etwa pH 6 ist der größte Teil des Kupfers im Holz fixiert, im Gegensatz zum Cu—HDO erfolgt dann im pH-Bereich zwischen 5 bis 6 eine verstärkte Restfixierung des Kupfers, so daß bei der Behandlung des imprägnierten Holzes mit Wasser die Auswaschung aus dem Holz geringer ist als bei der Verwendung von Cu—HDO.

Gleichzeitig wird die fungizide Wirksamkeit gegen Moderfäule verbessert und die Bläueanfälligkeit der imprägnierten Holzoberfläche verringert.

Durch Auflösen der Kupfer und/oder Zink-Verbindungen in dem Polyamin und der komplexbildenden Carbonsäure ggf. unter Wasserzusatz, entstehen hochkonzentrierte wasserlösliche Pasten und flüssige Konzentrate, die nach dem Verdünnen mit Wasser zum Imprägnieren von Holz verwendet werden können.

Die Anwendung der Imprägnierlösungen zum Schutz von Holz kann einerseits durch handwerkliche Verfahren, wie z. B. Streichen, Tauchen, Trogränken oder durch großtechnische Verfahren, wie z. B. Kesseldruckverfahren, Doppelvakuumverfahren erfolgen. Unter Holz sind sowohl massives Holz als auch Holzwerkstoff z. B. zur Herstellung von Spanplatten zu verstehen.

Der pH-Wert der wäßrigen Imprägnierlösungen liegt i. a. zwischen pH 8,0 bis 10,0. Durch Zusatz von Säuren kann in der Lösung ggf. auch ein pH-Wert unter 8 bis etwa 7,5 eingestellt werden.

Die Menge der verwendeten Polyamine und komplexbildenden Carbonsäuren wird jeweils so bemessen, daß sie sowohl zur Komplexbildung des Kupfers und/oder Zinks ausreicht als auch die Eindringung der Imprägnierlösung in das Holz gewährleistet ist.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen erläutert:

Beschreibung der Versuchsdurchführung 15

1. Fixierung

Die Fixierung im Holz durch Abpufferung der Imprägnierlösung mit sauren Holzinhaltsstoffen wird durch allmähliche Zugabe verdünnter Essigsäure zur Imprägnierlösung simuliert. Hierzu wird der Imprägnierlösung jeweils so viel verdünnte Essigsäure (ca. 10%ig) langsam zugegeben, daß sich ein pH-Wert von 7,0, 6,5, 6,0, 5,5 einstellt. Das ausfallende Kupfersalz wird abfiltriert und die Restmenge an Kupfer im Filtrat analytisch bestimmt.

Ferner wird die Auswaschung von imprägniertem Holz mit Wasser nach einer Fixierzeit von 4 Wochen, d. h. 4 Wochen nach der Imprägnierung geprüft.

2. Durchführung der Moderfäule-Prüfungen

2.1 Vermiculit-Eingrabe-Prüfung

Prüfklötzchen aus Kiefernspiltholz wurden getränkt und nach 4wöchiger Fixierung einer Auswaschbeanspruchung mit Wasser ausgesetzt. Vierzehn Tage nach der Auswaschbeanspruchung wurden jeweils 4 Klötzchen der gleichen Konzentrationsstufe in Vermiculit enthaltenden Kunststoffbechern untergebracht, sterilisiert und danach mit einer sporenhaltigen Pilznährlösung beimpft. Folgende Arten wurden für die Prüfung verwendet:

Chaetomium globosum
Glenospora graphii
Humicola grisea
Petriella setifera
Trichurus spiralis

Von jeder Konzentrationsstufe wurden 8 Klötzchen verwendet. Die Becher wurden 16 Wochen lang bei 28°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Klötzchen von anhaftendem Vermiculit und Pilzgebilden befreit, gewogen, getrocknet und nochmals gewogen. Dann wurden die Gewichtsverluste berechnet.

3. Bläueprüfung

Im Kesseldruckverfahren imprägnierte Kiefernspiltholzplatten (Abmessung 50 × 50 × 2 cm³) wurden in ein Bewitterungsgestell bei einer Neigung von 45° nach Südwest ausgerichtet und über einen Zeitraum von ca. 6 Monaten (Anfang April bis Ende September) der Bewitterung ausgesetzt. Die Beschaffenheit der Holzoberfläche wurde makro- und mikroskopisch untersucht (5 Parallelen je Versuch).

Bewertung:

0 = kein Bewuchs
+ = punktförmiger Bewuchs
++ = stellenweise Bewuchs
+++ = flächiger Bewuchs

Vergleichsbeispiel A (bekannt) 60

30% Dipropylentriamin
25% Nitrilotriessigsäure
20% Wasser
25% Cu-HDO

1. Anwendungskonzentration: 2%.
d. h. Vermischung von 2 Teilen des Konzentrats mit 98 Teilen Wasser.

Ausgangs-pH-Wert: 9,1

1a) Ausfällung mit Essigsäure

	Eingestellter pH-Wert, beginnende Ausfällung pH ca. 7,15	Kupfer im Filtrat %
5	7,0	60,5
	6,5	40,0
	6,0	28,5
10	5,5	18,5

1b) Auswaschung: 19,1

15

2. Moderfäuleprüfung

Vermiculit-Eingrabeverfahren mit Kiefernspiltholz

Grenzwert (nach Auswaschung): 4,4 – 7,1 kg/m³

3. Bläueprüfung

20

Anwendungskonzentration:	2%
Einbringmenge:	13,5 kg Konzentrat/m ³
Bläuebefall auf der Holzoberfläche:	+ + +

25

Beispiel I (erfindungsgemäß)

30% Dipropylentriamin

25% Nitrilotriessigsäure

30

20% Wasser

25% Kupfer-di-(N-phenyldiazoniumdioxid)

1. Anwendungskonzentration: 2%

Ausgangs-pH-Wert: 9,1%

35

1a) Ausfällung mit Essigsäure

	Eingestellter pH-Wert, beginnende Ausfällung pH ca. 7,15	Kupfer im Filtrat %
40	7,0	56,5
	6,5	38,0
	6,0	17,0
	5,5	9,5

45

1b) Auswaschung: 9,0%

50

2. Moderfäuleprüfung

Vermiculit-Eingrabeverfahren mit Kiefernspiltholz

Grenzwert (nach Auswaschung): 2,9 – 4,5 kg/m³

3. Bläueprüfung

Anwendungskonzentration:	2%
Einbringmenge:	13,7 kg/m ³
Bläuebefall auf der Holzoberfläche	
3 Latten:	0
2 Latten:	+

60

Vergleichsbeispiel B (bekannt)

25% Diethylentriamin

25% Nitrilotriessigsäure

65

20% Wasser

25% Cu – HDO

1. Anwendungskonzentration: 2%

Ausgangs-pH-Wert: 8,4

1a) Ausfällung mit Essigsäure

Eingestellter pH-Wert	Kupfer im Filtrat %
7,0	100
6,5	70,0
6,0	26,0
5,5	23,5

5

10

1b) Auswaschung: 22,9%

2. Moderfäuleprüfung

Grenzwert (nach Auswaschung): 4,5—7,2 kg/m³

3. Bläueprüfung

Anwendungskonzentration: 2%
 Einbringmenge: 13,8 kg/m³
 Bläuebefall auf der Holzoberfläche: + + +

15

20

Beispiel II (erfindungsgemäß)

25

25% Diethylentriamin

25% Nitrilotriessigsäure

25% Wasser

25% Kupfer-di-(N-phenyldiazeniumdioxid)

30

1. Anwendungskonzentration: 2%

Ausgangs-pH-Wert: 8,4

1a) Ausfällung mit Essigsäure

Eingestellter pH-Wert	Kupfer im Filtrat %
7,0	100
6,5	78,5
6,0	30,0
5,5	14,0

35

40

1b) Auswaschung: 12,5%

45

2. Moderfäuleprüfung

Grenzwert (nach Auswaschung): 2,9—4,4 kg/m³

3. Bläueprüfung

Anwendungskonzentration: 2%
 Einbringmenge: 13,2 kg/m³
 Bläuebefall auf der Holzoberfläche
 4 Latten: 0
 1 Latte: +

50

55

Vergleichsbeispiel C

15,5% Diethylentriamin

12,5% Ethanolamin

25,0% Nitrilotriessigsäure

22,5% Wasser

25,0% Cu—HDO

60

1. Anwendungskonzentration: 2%

Ausgangs-pH-Wert: 8,7

1a) Ausfällung mit Essigsäure

65

	Eingestellter pH-Wert, beginnende Ausfällung pH ca. 7,1	Kupfer im Filtrat %
	7,0	78,0
5	6,5	52,5
	6,0	28,7
	5,5	21,5

10 1b) Auswaschung: 21,0%

2. Moderfäuleprüfung

Grenzwert (nach Auswaschung): 4,5—7,3 kg/m³

15 3. Bläueprüfung

Anwendungskonzentration:

2%

Einbringmenge:

13,3 kg/m³

Bläuebefall auf der Holzoberfläche

20 4 Latten:

+ + +

1 Latte:

+ +

Beispiel III (erfindungsgemäß)

25 15,0% Diethylentriamin
12,5% Ethanolamin
25,0% Nitrilotriessigsäure
22,5% Wasser
30 25,0% Kupfer-di-(N-phenyldiazoniumdioxid)

1. Anwendungskonzentration: 2%

Ausgangs-pH-Wert: 8,7

1a) Ausfällung mit Essigsäure

	Eingestellter pH-Wert, beginnende Ausfällung pH ca. 7,1	Kupfer im Filtrat %
	7,0	80,5
40	6,5	49,0
	6,0	27,5
	5,5	12,5

45 1b) Auswaschung: 11,0%

2. Moderfäuleprüfung

Grenzwert (nach Auswaschung): 2,8—4,5 kg/m³

50 3. Bläueprüfung

Anwendungskonzentration:

2%

Einbringmenge:

13,4 kg/m³

Bläuebefall auf der Holzoberfläche

55 5 Latten:

0

Vergleichsbeispiel D

60 30% Dipropylentriamin
20% Nitrilotriessigsäure
10% Borsäure
15% Wasser
25,0% Cu—HDO

65 1. Anwendungskonzentration: 2%

Ausgangs-pH-Wert: 9,0

1a) Ausfällung mit Essigsäure

Eingestellter pH-Wert	Kupfer im Filtrat %	
7,0	40,5	
6,5	30,5	
6,0	20,0	5
5,5	17,5	
1b) Auswaschung:	18,5%	10
2. Moderfäuleprüfung		
Grenzwert (nach Auswaschung): 4,5 — 7,0 kg/m ³		
3. Bläueprüfung		15
Anwendungskonzentration:	2%	
Einbringmenge:	13,5 kg/m ³	
Bläuebefall auf der Holzoberfläche		
4 Latten:	+ + +	
1 Latte:	+ +	20

Beispiel IV (erfindungsgemäß)

30 Dipropylentriamin		25
20% Nitrilotriessigsäure		
10% Borsäure		
15% Wasser		
25% Kupfer-di-(N-phenyldiazeniumdioxid)		30
1. Anwendungskonzentration: 2%		
Ausgangs-pH-Wert: 9,1		
1a) Ausfällung mit Essigsäure		
Eingestellter pH-Wert	Kupfer im Filtrat %	35
7,0	40,5	
6,5	35,5	
6,0	18,5	
5,5	9,5	40
1b) Auswaschung:	9,0%	45
2. Moderfäuleprüfung		
Grenzwert (nach Auswaschung): 2,9 — 4,5 kg/m ³		
3. Bläueprüfung		
Anwendungskonzentration:	2%	50
Einbringmenge:	13,2 kg/m ³	
Bläuebefall auf der Holzoberfläche		
5 Latten:	0	55
Patentansprüche		

- Holzschutzmittel auf der Basis einer Diazeniumdioxid-Verbindung, eines Polyamins und einer komplexbildenden Carbonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß es Kupfer-di-(n-aryldiazeniumdioxid) oder Zink-di-(N-aryldiazeniumdioxid) oder ihre Mischung enthält. 60
- Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kupfer-di-(n-phenyldiazeniumdioxid) oder Zink-di-(N-phenyldiazeniumdioxid) oder ihre Mischung enthält.
- Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kupfer-di-(N-phenyldiazeniumdioxid) enthält.
- Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Diethylentriamin enthält. 65
- Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Nitrilotriessigsäure enthält.
- Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kupfer-di-(N-phenyldiazeniumdioxid), Diethylentriamin und Nitrilotriessigsäure enthält.

7. Verfahren zum Schutz von Holz gegen Pilze, dadurch gekennzeichnet, daß man das Holz mit einem Holzschutzmittel gemäß Anspruch 1 behandelt.

8. Imprägnierlösung für die Imprägnierung von Holz zum Schutz gegen Pilze, hergestellt durch Verdünnung eines Holzschutzmittels, das ein Polyamin, eine komplexbildende Carbonsäure und ein Kupfer- und/oder Zink-di-(N-aryldiazoniumdioxid) enthält, mit Wasser.

9. Verfahren zum Schutz von Holz gegen Pilze, dadurch gekennzeichnet, daß man das Holz mit einer Imprägnierlösung gemäß dem vorhergehenden Anspruch behandelt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65